

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C11D 17/06	A1	(11) 国際公開番号 WO00/23560  (43) 国際公開日 2000年4月27日 (27.04.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05697</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月14日 (14.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/295819 1998年10月16日 (16.10.98) JP 特願平11/148405 1999年5月27日 (27.05.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 窪田輝夫(KUBOTA, Teruo)[JP/JP] 高谷 仁(TAKAYA, Hitoshi)[JP/JP] 山下博之(YAMASHITA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DETERGENT PARTICLES</p> <p>(54) 発明の名称 洗剤粒子群の製法</p> <p>(57) Abstract A simple process for producing, in high yield, detergent particles which contain a surfactant composition and the average particle diameter and particle size distribution of which fluctuate little with varying amounts of the surfactant composition incorporated and can be easily controlled by selecting appropriate base granules. The process comprises the step (I) of mixing 100 parts by weight of base granules as a surfactant support which have an average particle diameter of 150 to 500 <math>\mu\text{m}</math>, a bulk density of 400 g/L or higher, and a particle strength of 50 kg/cm<sup>2</sup> or higher [ingredient (a)] with 15 to 100 parts by weight of a surfactant composition [ingredient (b)], under such conditions that the ingredient (a) does not substantially collapse, to obtain a mixture; and the step (II) of mixing 100 parts by weight of the mixture with 5 to 100 parts by weight of a fine powder while substantially maintaining the state of the ingredient (a) containing the ingredient (b). The detergent particles thus obtained have a degree of particle growth of 1.5 or lower and a bulk density of 500 g/L or higher.</p>		

## (57)要約

本発明の目的は、界面活性剤組成物を含有する洗剤粒子群の製法において、製造工程が簡潔であり、界面活性剤組成物の配合量の変動に対して該洗剤粒子群の平均粒径及び粒度分布の変動が少なく、ベース顆粒群の選択により平均粒径及び粒度分布を容易に調節し得る洗剤粒子群を高収率で得る製法を提供することにある。本発明は、工程(I)：平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が $400 \text{ g/L}$ 以上、及び粒子強度が $50 \text{ kg/cm}^2$ 以上の界面活性剤担持用ベース顆粒〔(a)成分〕と、(a)成分100重量部に対して15～100重量部の界面活性剤組成物〔(b)成分〕とを、(a)成分を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び工程(II)：工程(I)で得られる混合物と、該混合物100重量部に対して5～100重量部の微粉体とを、(b)成分を含有する(a)成分の形態を実質的に維持しつつ混合して洗剤粒子群を得る工程、を含む、粒子成長度が1.5以下で、嵩密度が $500 \text{ g/L}$ 以上である洗剤粒子群の製法に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN キニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW キニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BS バルレーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
BY ベラルーシ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CA カナダ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CC 中央アフリカ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	IE アイルランド	MN モンゴリア	UG ウガンダ
CH スイス	IL イスラエル	MR マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IN インド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IS アイスランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CN 中国	IT イタリア	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CR コスタ・リカ	JP 日本	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	KE ケニア	NO ノールウェー	
CY キプロス	KG キルギスタン	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DE ドイツ	KR 韓国	PT ポルトガル	
DK デンマーク		RO ルーマニア	

## 明 細 書

## 洗剤粒子群の製法

## 技術分野

本発明は、界面活性剤組成物を添加してなる洗剤粒子群の製法に関する。

## 背景技術

非イオン界面活性剤等の液状の界面活性剤を粉末洗剤として用いるための方法としては、液状の界面活性剤を粉体に担持させる方法がある。

特開昭52-110710号公報には、多孔質外面と骨格内部構造を有する基剤ビーズの内部に液体又は液化可能な有機物質を配置させ、該ビーズ表面には非イオン洗剤が実質上存在しない顆粒状洗剤が開示されている。しかしながら、この技術では該ビーズが吸油可能な量以上の液状成分を配合することができず、しかも界面活性剤の配合量が増加すると粒子表面に液が残存し易く、流動性が悪化する傾向があるために、本技術によっては界面活性剤の配合量を高めることができない。

特開平5-209200号公報には、非イオン界面活性剤を主基剤とする混合物を洗剤原料として用い、そして攪拌羽根を備え、攪拌羽根と器壁との間にクリアランスを有する攪拌混合機の壁に洗剤原料の付着層を形成させ、攪拌羽根により嵩密度を高めつつ造粒する非イオン洗剤粒子の製法が開示されている。しかしながら、この技術は工程が繁雑であり、界面活性剤の配合量が変動すると洗剤粒子の粒径が変動する。さらにこの技術は、当然のことながら機内での洗剤原料の付着も顕著であり、その付着状況によっても洗剤粒子の粒径や嵩密度に変動をきたす。

さらに、特開平10-176200号公報には、非イオン界面活性剤と融点が

4 5℃以上の水溶性非イオン性有機化合物と脂肪酸等の酸前駆体とを予め混合した混合液と洗剤原料との混合物を攪拌型混合機で転動させながら嵩密度を高めつつ造粒する非イオン洗剤粒子の製法が開示されている。しかしながら、該混合液はアルカリ剤と接触することで非イオン界面活性剤中で脂肪酸が反応してゲル化（非イオン／石鹼ゲル）現象を起こすために、担持能を持つ粉体原料に非イオン界面活性剤を含有する界面活性剤組成物が吸蔵されにくく、しかも該ゲル化物がバインダーとなって粉体原料が凝集し造粒が進行する。すなわち、かかる製法においては、粉体原料中に担持能を持つ粉体原料を使用してもその担持能を充分発揮することなく造粒が進行し、多量の界面活性剤を配合することができず、多量の界面活性剤を配合しようとする所望の粒径範囲外の粒子が生成し、溶解性に不利となる傾向がある。

従って、品質の安定した製品を生産するためには、該非イオン界面活性剤の配合量の変動に対して安定した品質の製品を得るという粉末洗剤の製法を構築することは極めて重要である。取り分け、液状界面活性剤の含有量の高い粉末洗剤は洗浄性能に優れているが、上記の理由により、品質の安定した製品を生産することは困難であり、多量配合による粉末物性の悪化の問題も未解決であった。

従って、本発明の第一の目的は、界面活性剤組成物を含有する洗剤粒子群の製法において、製造工程が簡潔であり、界面活性剤組成物の配合量の変動に対して該洗剤粒子群の平均粒径及び粒度分布の変動が少なく、ベース顆粒群の選択により平均粒径及び粒度分布を容易に調節し得る洗剤粒子群を高収率で得る製法を提供することにある。さらに本発明の第二の目的は、該洗剤粒子群の流動性等の粉末物性が良好で、かつ界面活性剤組成物の多量配合が可能な洗剤粒子群の製法を提供することにある。さらに本発明の第三の目的は、非イオン界面活性剤を含有する洗剤粒子群の製法において、界面活性剤の含有量が多く、製造工程が簡潔であり、溶解性に優れ、かつ、該非イオン界面活性剤のシミ出し抑制並びに耐ケーキング性に優れる洗剤粒子群の製法を提供することにある。本発明のかかる目的

及び他の目的は、以下の記載から明らかになるであろう。

#### 発明の開示

即ち、本発明の要旨は、

工程（I）：平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が $400 \text{ g/L}$ 以上、及び粒子強度が $50 \text{ kg/cm}^2$ 以上の界面活性剤担持用ベース顆粒〔（a）成分〕と、（a）成分 $100$ 重量部に対して $15 \sim 100$ 重量部の界面活性剤組成物〔（b）成分〕とを、（a）成分を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び

工程（II）：工程（I）で得られる混合物と、該混合物 $100$ 重量部に対して $5 \sim 100$ 重量部の微粉体とを、（b）成分を含有する（a）成分の形態を実質的に維持しつつ混合して洗剤粒子群を得る工程、

を含む、粒子成長度が $1.5$ 以下で、嵩密度が $500 \text{ g/L}$ 以上である洗剤粒子群の製法、に関するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 1. （a）成分

（a）成分とは、平均粒径 $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度 $400 \text{ g/L}$ 以上及び粒子強度が $50 \text{ kg/cm}^2$ 以上の界面活性剤担持用ベース顆粒（単に「ベース顆粒」と記載する。）である。（a）成分としては担持能 $20 \text{ mL/100 g}$ 以上のものがより好ましい。

（a）成分の平均粒径は、溶解性並びに流動性に優れた洗剤粒子群が得られる点で $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $180 \sim 350 \mu\text{m}$ である。嵩密度はコンパクト化の点から $400 \text{ g/L}$ 以上、好ましくは $500 \text{ g/L}$ 以上である。溶解性の点から $1500 \text{ g/L}$ 以下が好ましく、 $1200 \text{ g/L}$ 以下が更に好ましい。粒子強度は $50 \text{ kg/cm}^2$ 以上であり、洗剤粒子群の安定生産性の点から $1$

00 kg/cm<sup>2</sup> 以上が好ましく、200 kg/cm<sup>2</sup> 以上が更に好ましい。溶解性の点から5000 kg/cm<sup>2</sup> 以下が好ましく、3000 kg/cm<sup>2</sup> 以下が更に好ましい。(a)成分の粒子強度がこの範囲であれば、該ベース顆粒の工程(I)での混合時の崩壊が実質的に抑制される。

担持能は界面活性剤組成物の担持を促進する点から20 mL/100 g以上が好ましく、30 mL/100 g以上がより好ましく、40 mL/100 g以上が特に好ましい。担持能とは、ベース顆粒が有する、界面活性剤等の液体成分を該顆粒内部及び表面に保持する能力をいい、担持能がこの範囲であれば、(a)成分同士の凝集が抑制され、洗剤粒子群中の洗剤粒子の単核性を維持するのに好適である。

平均粒径は、JIS Z 8801の標準篩を用いて試料を5分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定する。嵩密度は、JIS K 3362により規定された方法で測定する。

粒子強度の測定法は、下記の通りである。

内径3 cm×高さ8 cmの円柱状の容器に試料20 gを入れ、30回タッピング(筒井理化学器械(株)製、TVP1型タッピング式密充填カサ密度測定器、タッピング条件:周期36回/分、60 mmの高さから自由落下)を行い、その時の試料高さ(初期試料高さ)を測定する。その後、加圧試験機にて容器内に保持した試料の上端面全体を10 mm/minの速度で加圧し、荷重-変位曲線の測定を行い、変位率が5%以下での直線部における傾きに初期試料高さをかけ、加圧面積で除した値を粒子強度とする。

(a)成分の担持能の測定法は以下の通りである。

内部に攪拌翼を備えた内径5 cm×高さ15 cmの円筒型混合槽に試料100 gを入れる。該攪拌翼を350 rpmで攪拌させながら、25℃の亜麻仁油を10 mL/minの速度で槽内に投入する。攪拌に要する動力が最も高くなった時の亜麻仁油の投入量を担持能とする。

(a) 成分は、例えば、洗剤ビルダー等を含有する水スラリーを乾燥して得ることができる。その中でも、該水スラリーを噴霧乾燥して得られる粒子が所望の物性値を有する点から好ましい。また、(a) 成分が噴霧乾燥粒子の場合、本発明の製法により得られる洗剤粒子群は高速溶解性を実現することができるため、より好ましい。高速溶解性とは、洗剤粒子群の後述する溶解率が90%以上である性質を言う。

本発明におけるベース顆粒群は、一般に洗剤に配合され、水中で溶解又は分散する物質の顆粒群であればよく、例えば、トリポリリン酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、結晶性アルミノケイ酸塩、クエン酸塩といったアルカリ性を呈する粒子群；芒硝、食塩、クエン酸といった中性又は酸性を呈する粒子群；又は各種洗剤ビルダーを含有する水スラリーを噴霧乾燥等により乾燥した粒子群が挙げられる。ベース顆粒群は単独成分のみで構成されていても良く、複数成分から構成されていても良い。

その中でも、洗剤ビルダーを含有する水スラリーを乾燥した粒子群が、界面活性剤組成物の配合量を多くできるという点から顆粒群として好ましい。かかるベース顆粒群は、例えば、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含む水スラリーであって、各成分の含有量が該水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、20～90重量%、2～30重量%、5～78重量%である水スラリーを噴霧乾燥して得ることができる。上記組成範囲において、乾燥方法並びに乾燥条件の調整によりベース顆粒群の粒子強度、嵩密度、平均粒径の制御が可能となる。

ここで、水不溶性無機物としては、結晶性又は非晶質のアルミノケイ酸塩；二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられる。水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。水溶性塩類としては、炭酸基、炭酸水素基、硫酸基、亜硫酸基、硫酸水素基、塩酸基、又はリン酸基等をそれぞれ有するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩に代表される水溶性

の無機塩類や、クエン酸やフマル酸塩などの低分子量の水溶性有機塩類等が挙げられる。

水スラリー中に配合できる他の任意成分として蛍光染料等が挙げられる。色むら等の抑制の観点から蛍光染料等を水スラリーへ配合することが好ましい。

水スラリー中の水不溶性無機物、水溶性ポリマー、及び水溶性塩類の含有量は、水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、30～75重量%、3～20重量%、10～67重量%の範囲がより好ましく、40～70重量%、5～20重量%、20～55重量%の範囲が特に好ましい。

## 2. (b) 成分

(b) 成分である界面活性剤組成物は、例えば工程(I)の混合操作時において液状を呈する界面活性剤を含有する組成物が挙げられる。したがって、混合操作時の温度にて液体の界面活性剤だけでなく、該温度にて固体の界面活性剤であっても、それを適当な媒体に溶解又は分散させて溶液又は懸濁液として得ることができるものであれば、かかる界面活性剤も本工程において使用することができる。

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン界面活性剤を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。(b) 成分は非イオン界面活性剤及び該非イオン界面活性剤の固定化剤を含有することがより好ましい。また、本明細書において界面活性剤組成物の一つの態様として、非イオン界面活性剤、該非イオン界面活性剤100重量部に対して0～300重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤、及び該非イオン界面活性剤100重量部に対して1～100重量部の、該非イオン界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物が挙げられる。硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤は、より好ましくは非イオン界面活性剤100重量部に対して20～200重量部である。かかる組成の界面活性剤組



成物は、望ましい泡立ち性や洗浄性能を得られることから、より好ましい。

(b) 成分中の非イオン界面活性剤としては、洗浄力の点から融点が 30℃以下のものが好ましく、より好ましくは 25℃以下のものである。特に、炭素数 10～14 のアルコールにアルキレンオキシドを 6～10 モル付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。ここで、アルキレンオキシドとして好ましくはエチレンオキシドである。また、非イオン界面活性剤は水溶液として用いてもよい。

(b) 成分中の非イオン界面活性剤の含有量は、25～99 重量%が好ましく、30～95 重量%がより好ましい。

(b) 成分中の、非イオン界面活性剤の固定化剤とは、常温で液状の非イオン界面活性剤の流動性を抑え、かつ、かかる非イオン界面活性剤を含有する界面活性剤組成物が流動性を失った状態での硬度を著しく高めることができる基剤を意味する。詳しくは、例えば 25℃で上記の非イオン界面活性剤の流動性を抑えることができ、(b) 成分の流動点未満の温度範囲における (b) 成分の硬度を高めることができ、且つ (b) 成分の流動点より 10℃以上高い温度範囲における (b) 成分の粘度を 10 Pa・s 以下に抑制できる成分を意味する。(b) 成分における固定化剤の含有量は、非イオン界面活性剤 100 重量部に対し 1～100 重量部が好ましく、5～50 重量部がより好ましい。非イオン界面活性剤の固定化能の観点から、非イオン界面活性剤 100 重量部に対し固定化剤は 1 重量部以上が好ましく、洗剤粒子群の溶解性の観点から、固定化剤は 100 重量部以下が好ましい。

かかる固定化剤としては、例えば、脂肪酸塩、ヒドロキシ脂肪酸塩、アルキルリン酸塩等の陰イオン界面活性剤等、ポリエチレングリコール等のポリオキシアルキル型非イオン性化合物、ポリエーテル系非イオン性化合物等が挙げられる。固定化剤は、より好ましくは非イオン界面活性剤 100 重量部に対して 5～50 重量部である。固定化剤を含有する界面活性剤組成物を使用することにより、常

温での保存時における界面活性剤のシミ出しを抑制することができる。

即ち、固定化剤を配合することにより、(b)成分の流動点より高い温度範囲における(b)成分の粘性を高めることなく、(b)成分の流動点未満の温度範囲における(b)成分の硬度を著しく高めることができるため、前者の温度範囲では(b)成分の(a)成分への浸透性を維持し、かつ後者の温度範囲では非イオン界面活性剤のシミ出しを効果的に抑制する(以下、固定化能という。)ことができるという、格別顕著な効果が奏される。

固定化剤が陰イオン界面活性剤を含有する場合、(b)成分は水を5～25重量%含有することが好ましい。

(b)成分は脂肪酸を実質的に含有しないことが好ましい。このことにより、(a)成分に担持される(b)成分の量の増大や、洗剤粒子群の溶解性の向上が達成される。ここで、脂肪酸を実質的に含有しないとは、(b)成分を日本油化学協会編：基準油脂分析試験法2.4.1-71の方法にて脂肪酸を定量した場合、脂肪酸含有量が1%以下、好ましくは脂肪酸の検出ができないことをいう。上記効果は次のようにして発揮されと考えられる。即ち、(b)成分が脂肪酸を含有する場合、工程(I)での混合中にアルカリ性を示す成分で該脂肪酸が中和されて脂肪酸塩が形成され、該脂肪酸塩と(b)成分の非イオン界面活性剤とがゲル化する。形成されたゲル化物が(b)成分の(a)成分への担持を妨げ、担持効率が低下する。また、該ゲル化物がバインダーとして作用することによって、大きな凝集物を形成したり、混合時に強い剪断力が加わって、(a)成分が崩壊し易くなり、その結果溶解性に不利となる。

(b)成分の粘度は、B型粘度計(TOKYO KEIKI社製 DVM-B形)、ローターNo. 3、12rpmの条件で測定して求める。(b)成分の流動点は、JIS K 2269の方法により測定される。

(b)成分は、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤をさらに含有することが好ましい。該陰イオン界面活性剤の含有量は、非イオン界面活性

剤 100 重量部に対して、好ましくは 20～200 重量部、更に好ましくは 30～180 重量部である。非イオン界面活性剤のシミ出し抑制、耐ケーキング性向上の観点から非イオン界面活性剤 100 重量部に対して陰イオン界面活性剤は 20 重量部以上が好ましく、洗剤粒子群の溶解性の観点から陰イオン界面活性剤は 200 重量部以下が好ましい。(b) 成分に該陰イオン界面活性剤を配合することで、非イオン界面活性剤のシミ出しがさらに抑制されるばかりか、洗剤粒子群の耐ケーキング性を向上させ、望ましい泡立ち性や洗浄性能を有する洗剤粒子群を得ることができる。

硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤の具体例としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

界面活性剤組成物の配合量は、洗浄力を発揮させる観点から、ベース顆粒 100 重量部に対して 15 重量部以上であり、好ましくは 20 重量部以上、更に好ましくは 25 重量部以上、特に好ましくは 30 重量部以上である。溶解性及び流動性の観点から、ベース顆粒 100 重量部に対して 100 重量部以下であり、好ましくは 80 重量部以下、更に好ましくは 70 重量部以下である。よって、洗浄力、溶解性及び流動性の観点から、ベース顆粒 100 重量部に対して 15～100 重量部が好ましく、20～100 重量部がより好ましく、25～80 重量部がさらに好ましく、30～70 重量部が特に好ましい。

### 3. (a) 成分以外の粉体原料

本発明においては、(a) 成分以外の粉体原料を使用しても良い。本明細書で言う (a) 成分以外の粉体原料とは、常温、例えば 25℃で粉末の洗浄力強化剤あるいは吸油剤を意味する。具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤；結晶性ケイ酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤；金属

イオン封鎖能には乏しいが、高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノケイ酸塩等；及び粉末の界面活性剤等が挙げられる。かかる粉体原料を所望により（a）成分と併用することで、（b）成分の高配合化及び混合機内への混合物の付着の低減化が達成され、また、洗浄力の向上を図ることもできる。

（a）成分以外の粉体原料は所望により工程（I）で配合して混合される。その場合の配合量は、（a）成分 100 重量部に対して 1～30 重量部が好ましく、3～20 重量部がより好ましく、特に好ましくは 3～15 重量部である。所望の効果を発揮させる点から（a）成分 100 重量部に対して 1 重量部以上が好ましく、溶解性の観点から 30 重量部以下が好ましい。

#### 4. 微粉体

本明細書において、「微粉体」とは洗剤粒子の表面に被覆され、洗剤粒子群の流動性を向上させるために配合する粉体であり、高いイオン交換能や高いアルカリ能を有するものが、洗浄面から好ましい。具体的には、アルミノケイ酸塩が好ましい。アルミノケイ酸塩以外では、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性ケイ酸塩化合物等のケイ酸塩化合物のような無機微粉体も好ましい。また、一次粒子が 10  $\mu\text{m}$  以下の金属石鹸も同様に用いることができる。

微粉体は、洗剤粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性が向上する点で、その一次粒子の平均粒径が 0.1～10  $\mu\text{m}$  のものが好ましい。該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所（株）製）、又は顕微鏡観察により測定できる。

微粉体の使用量としては、粒子群を得る観点から、工程（I）で得られる混合物 100 重量部に対して 5 重量部以上であり、10 重量部以上がより好ましい。また、流動性の観点から、100 重量部以下であり、75 重量部以下が好ましく、50 重量部以下が特に好ましい。

## 5. 洗剤粒子群の製法

### 5-1. 工程(I)

工程(I)における混合条件は、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめない混合条件を選択すれば良い。例えば、攪拌翼を具備する混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制させる観点及び混合効率の観点から、機内に具備された攪拌翼の混合羽根の形状がパドル型の場合は、該攪拌翼のフルード数が好ましくは0.5～8、更に好ましくは0.8～4、特に好ましくは0.8～2である。また、混合羽根の形状がスクリー型の場合は、該攪拌翼のフルード数が好ましくは0.1～4、更に好ましくは0.15～2である。また、混合羽根の形状がリボン型の場合は、該攪拌翼のフルード数が好ましくは0.05～4、更に好ましくは0.1～2である。

さらに、攪拌翼及び解砕翼を具備する混合機を用いても良い。かかる混合機を用いて粉体と液体を混合する場合、従来では混合を促進する点から該解砕翼を高速回転させることが通例であった。しかしながら本発明においては、かかる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、解砕翼を実質的に回転させないことが好ましい。解砕翼を実質的に回転させないとは、該解砕翼を全く回転させないこと、又は該解砕翼の形状、大きさ等を鑑みて、ベース顆粒を崩壊させない範囲内で、該解砕翼近傍の各種原料の滞留を防止する目的で該解砕翼を回転させることをいう。具体的には連続的に該解砕翼を回転させる場合はフルード数として200以下、好ましくは100以下、間欠的に回転させる場合、フルード数は特に制限されない。このような条件で混合することにより、ベース顆粒を実質的に崩壊させることなく混合物を得ることができる。

本工程において、(a)成分が実質的に崩壊していない状態とは、混合物中の(a)成分の70%以上がその形態を維持している状態をいう。その確認方法として、例えば有機溶媒を用いて得られた混合物から可溶分を抽出して得られた後

の粒子をSEM観察する方法が挙げられる。(a)成分が実質的に崩壊していない場合、洗剤粒子群の溶解性、流動性の向上という利点がある。

本明細書で定義されるフルード数は以下の式で算出する。

$$\text{フルード数} = V^2 / (R \times g)$$

ここで、V：攪拌翼又は解砕翼の先端の周速〔m/s〕

R：攪拌翼又は解砕翼の回転半径〔m〕

g：重力加速度〔m/s<sup>2</sup>〕

さらに(a)成分の崩壊が懸念される場合は、該攪拌翼の回転数を任意に調整して(停止も含む)(a)成分に(b)成分を担持させればよい。好適な混合時間(回分式の場合)及び平均滞留時間(連続式の場合)は、例えば1～20分間が好ましく、特に2～10分間が好ましい。

工程(I)においては、混合開始時から混合終了時までの間の(a)成分と(b)成分との混合物の最高温度が好ましくは(b)成分の流動点以上、より好ましくは該流動点の5℃以上、さらに好ましくは10℃以上になる条件下で、(a)成分と(b)成分とを混合する。このような条件で混合することにより、(a)成分の崩壊抑制を行い、(a)成分に(b)成分を担持させることができる。上記効果をさらに効果的に発揮させる観点からは、混合開始時から混合終了時までの間の(a)成分と(b)成分との混合物の温度を好ましくは(b)成分の流動点以上、より好ましくは該流動点の5℃以上、さらに好ましくは10℃以上に維持して混合する。また、(b)成分の熱安定性の点から、該混合物の温度を95℃以下とすることが好ましく、90℃以下とすることがより好ましい。

混合物の最高温度を(b)成分の流動点以上とすることにより、(b)成分は硬いペーストや固体状ではなく流動性を示す状態となっているため、かかる温度条件下で(a)成分と(b)成分とを単に混合することにより(b)成分を(a)成分に容易に浸透させることができる。さらに、混合物の温度を(b)成分の流動点以上に維持して混合することにより、(b)成分は工程(I)を通して常

に上記流動性を示す状態となっていることから、(b)成分を極めて効率的に(a)成分に浸透させることができる。(b)成分が硬いペーストや固体状となっている場合、(b)成分の示す強粘着性のために混合時に強い剪断力が(a)成分に作用するため、(a)成分の崩壊のおそれがある。混合物の温度を(b)成分の流動点以上に維持することにより、(a)成分同士に作用するせん断力の低減が可能となり、(a)成分の崩壊を抑制することができる。よって、この点からも(b)成分が流動性を示す状態にて混合操作を行うことが好ましい。

界面活性剤組成物の流動点は、JIS K 2269の方法により測定される値である。混合物の温度の測定方法は、混合機中にジャケット等の影響を受け難い場所に熱電対を設置し、オンライン測定すればよい。

上記の温度条件を満たすための好ましい態様は、予め(a)成分と(b)成分の温度をそれぞれ(b)成分の流動点以上にした後、混合を開始することである。また、混合物の温度を上記流動点以上に維持するために、例えば、ジャケットを備えた混合機を用いて、混合操作前に該ジャケット内に温水等を通して予めジャケット温度を(b)成分の流動点以上としておくことが好ましく、更に流動点の5℃以上が好ましく、特に流動点の10℃以上が好ましい。また、(b)成分の熱安定性の点から、ジャケット温度は95℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。

(a)成分の温度調整方法としては、(a)成分を噴霧乾燥で得る場合は、通常噴霧乾燥直後の粒子の温度は比較的高温であり、その温度を維持できるように混合機に投入することが好ましい。また、混合機への投入前或いは投入後、例えば熱風により予め昇温しておくこともできる。

(b)成分の添加方法としては、予め(b)成分を構成する各成分、即ち、非イオン界面活性剤、固定化剤、そして使用する場合は陰イオン界面活性剤を予め混合した後に、混合機内に添加する方法が好ましい。

界面活性剤組成物とベース顆粒群の混合方法としては、回分式でも連続式でも

良い。回分式で混合する場合、予めベース顆粒群を混合機に仕込んだ後、界面活性剤組成物を液体状態で添加することが好ましく、特に液体状態の界面活性剤組成物を噴霧して供給することが好ましい。供給する界面活性剤組成物の温度は、界面活性剤組成物の流動点の10℃以上が好ましく、流動点の20℃以上が更に好ましい。

回分式で混合を行う場合、本発明を満足できる混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば混合羽根の形状がパドル型の混合機として、(1)混合槽で内部に攪拌軸を有し、この軸に攪拌翼を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー：例えばヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、バーチカルグラニュレーター（（株）パウレック製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等、混合羽根の形状がリボン型の混合機として、(2)円筒型、半円筒型又は円錐型の固定された容器内でスパイラルを形成したリボン状の羽根が回転することにより混合を行う形式のミキサー：リボンミキサー（日和機械工業（株）製）、バッチニーダー（佐竹化学機械工業（株）製）、リボコーン（（株）大順製作所製）等、混合羽根の形状がスクリー型混合機として、(3)コニカル状の容器に沿ってスクリーが容器の壁と平行の軸を中心として自転しながら公転することにより混合を行う形式のミキサー：例えばナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製）、SVミキサー（神鋼パンテック（株）製）等がある。

上記の混合機の中でも好ましくは、横型の混合槽で円筒状の混合槽内の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌翼を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサーであり、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等があり、後述の工程(II)を同一の装置で行うことができるので、設備の簡略化の点から好ましい。中でも、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号



公報記載の混合装置は通気によって混合物の湿分や温度を調節し、ベース顆粒群の崩壊を抑制できることから好ましい。また、強い剪断力を与えることなく、粉体と液体の混合が可能な円錐型スクリュウ混合機、リボンミキサー等の混合装置も、ベース顆粒の崩壊を抑制できる点から好ましい。

また、連続式で混合を行う場合、本発明を満足できる連続式混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば上記の混合機のうちで連続型の装置を用いてベース顆粒群と界面活性剤組成物とを混合させてもよい。

粉体と液体の混合物の形態は、粉体工学用語辞典（日刊工業新聞社、昭和56年発行）等の文献に記載されており、表1に要約する。工程（I）で得られる混合物の形態は、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかであることがより好ましい。混合物のこのような形態は、混合物中の界面活性剤組成物がベース顆粒群が担持可能な量以上存在していることを意味する。混合物をこのような形態とすることにより、ペンデュラー域、ファニキュラーI域に比べて界面活性剤組成物を高配合できるだけでなく、混合物の形態をホイップ状にすることができ、その結果、ベース顆粒間に働くせん断力（混練抵抗）を低減させることができる。そのため、ベース顆粒の崩壊を抑制できる。また、混合物の形態がファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかであれば、微粉体による表面被覆効果が効率的に発揮されるため、流動性に優れた洗剤粒子群が得られる。混合物がどの領域の形態であるかの確認はルーペ等を用い、表1の最も適するカテゴリーに分類することができる。

表 1

	混合物の形態				
	ペンデュラー域	ファニキュラー I 域	ファニキュラー II 域	キャピラリー域	スラリー域
固 体	連 続	連 続	連 続	不連続	不連続
液 体	不連続	連 続	連 続	連 続	連 続
気 体	連 続	連 続	不連続	な し	な し

混合物の形態を、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかとするには、ベース顆粒群に担持可能な量を鑑み、界面活性剤組成物の量を適宜調整すれば良い。

また、ベース顆粒群以外の粉体原料を工程（I）で配合する場合、該粉体原料は、界面活性剤組成物を添加する前に混合機に仕込むのが好ましい。粉体原料を配合した場合の混合条件は、ベース顆粒群と界面活性剤組成物とを混合する場合と同様の条件であることが好ましい。

## 5-2. 工程（II）

本工程において、微粉体と工程（I）で得られる混合物とを混合させることで、微粉体が該混合物（界面活性剤組成物を含有するベース顆粒群）の表面を被覆し、流動性に優れた洗剤粒子群が得られる。混合物の形態がファニキュラーII域、キャピラリー域、及びスラリー域である様な、界面活性剤組成物が連続相を形成している場合は、微粉体は混合初期において連続相を断ち切る粉砕助剤としての機能を有する。

工程（I）で得られる混合物が粉末状を呈していない場合（例えば、ペースト状やホイップ状のように、（b）成分が連続層を形成している場合）、工程（II

）には、微粉体を助剤として用いて該混合物を解砕する工程も含まれる。

工程（II）における混合条件は、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持する混合条件を選択すれば良い。好ましい混合条件としては、攪拌翼と解砕翼を両方具備した混合機を用いることであり、かかる混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から機内に具備された攪拌翼のフルード数を好ましくは10以下、更に好ましくは7以下とする。微粉体との混合、微粉体との分散の効率性の観点から、該フルード数を、好ましくは2以上、更に好ましくは3以上とする。さらに、微粉体との混合、微粉体の分散の効率性の観点から、解砕翼のフルード数としては200以上が好ましく、500以上が更に好ましい。ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、該フルード数としては8000以下が好ましく、5000以下がより好ましい。フルード数がこの範囲であれば、流動性の優れた洗剤粒子群を得ることができる。但し工程（II）において、混合物の温度を調整する目的で混合する場合は、攪拌翼及び解砕翼のフルード数を適宜調整すればよい。本明細書において、界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態を実質的に維持するとは、得られた洗剤粒子の70%以上が1個のベース顆粒から構成され、且つそのベース顆粒が崩壊していないことを意味する。その確認方法としては、工程（I）の場合と同様の手法を用いることができる。

本工程における混合条件としては、ベース顆粒の崩壊を抑制しながら微粉体による被覆を効率的に実施できる温度が好ましい。具体的には、工程（I）と同様に、混合開始時から混合終了時までの間の、混合物と微粉体との混合成分の最高温度が好ましくは（b）成分の流動点以上、より好ましくは該流動点の5℃以上、さらに好ましくは10℃以上になる条件下で混合する。上記効果をさらに効果的に発揮させる観点からは、混合開始時から混合終了時までの間の該混合成分の温度を好ましくは（b）成分の流動点以上、より好ましくは該流動点の5℃以上、さらに好ましくは10℃以上に維持して混合する。また、（b）成分の熱安定性の点から、該混合成分の温度を95℃以下とすることが好ましく、90℃以下

とすることがより好ましい。但し、工程（I）で得られる混合物の形態がペンデュラー域又はファニキュラー I 域である場合は、機内温度は工程（I）で添加した界面活性剤組成物の流動点以下でもよく、所望の温度に調節することができる。混合時間は、0.5～5分程度が好ましく、0.5～3分程度がより好ましい。混合時の混合成分の温度を調節する方法は、混合器のジャケットに工程（I）と同様に温水を供給する方法が挙げられる。

本工程において、（a）成分が実質的に崩壊していない状態とは、洗剤粒子中の（a）成分の70%以上がその形態を維持している状態をいう。その確認方法としては、SEM観察により1つのベース顆粒から構成されている洗剤粒子の量を確認する方法が挙げられる。

好ましい混合機としては、工程（I）で例示した混合機のうち、攪拌翼と解砕翼を両方具備したものが挙げられる。また、工程（I）と工程（II）を別の装置を用いることにより、混合物の温度調整が容易となる。例えば、工程（II）の途中又は終了後に香料、酵素等の非耐熱性成分を添加する場合、工程（II）で混合物の温度調整を行うことが好ましい。ジャケット温度の設定や通気によって、温度を調整できる。工程（I）と工程（II）を別の装置を用いて行う場合、工程（I）で得られた混合物を効率よく工程（II）の装置へ移送するために、工程（I）終了時に微粉体の一部を添加することも好ましい態様である。

## 6. 洗剤粒子群

本発明の製法により得られる洗剤粒子としては、ベース顆粒を核として製造された洗剤粒子であって、実質的に1個の洗剤粒子の中に1個のベース顆粒を核として有する単核性洗剤粒子が好適である。

洗剤粒子の単核性を表す指標として、下式で定義される粒子成長度を用いることができる。本発明における単核性洗剤粒子群は、粒子成長度が1.5以下、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.2以下である。

粒子成長度 = (最終の洗剤粒子群の平均粒径) / (ベース顆粒群の平均粒径)

最終の洗剤粒子群とは、工程 (II) を経て得られる洗剤粒子群をいう。

かかる単核性洗剤粒子は粒子間の凝集が抑制されているため、所望の粒径範囲外の粒子 (凝集粒子) が生成することなく、高収率で所望の洗剤が得られるという利点を有する。

ベース顆粒群が噴霧乾燥粒子群の場合、本発明の製法により得られる洗剤粒子群は高速溶解性を実現することができる。高速溶解性とは、以下の方法で算出される洗剤粒子群の溶解率が 90 % 以上である性質を言う。

5℃に冷却した、7 l、2 mg CaCO<sub>3</sub> / L に相当する 1 L の硬水 (Ca / Mg のモル比 = 7 / 3) を 1 L ビーカー (内径 105 mm、高さ 150 mm の円筒型、例えば岩城硝子社製 1 L ガラスビーカー) の中に満たす。ウォーターバスにて 5℃の水温を保った状態で、攪拌子 (長さ 35 mm、直径 8 mm、例えば型式: ADVANTEC 社製、テフロン丸型細型) にて水深に対する渦巻きの深さが略 1 / 3 となる回転数 (800 rpm) で攪拌する。1.00 g となるように秤量した洗剤粒子群を攪拌下に前記硬水中に投入・分散させ、攪拌を続ける。投入から 60 秒後にビーカー中の洗剤粒子分散液を重量既知の JIS Z 8801 (ASTM No. 200 に相当) 規定の目開き 74 μm の標準篩 (直径 100 mm) で濾過し、篩上に残留した含水状態の洗剤粒子を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。なお、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を 10 ± 2 秒とする。回収した洗剤粒子の溶残物を 105℃に加熱した電気乾燥機にて 1 時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター (25℃) 内で 30 分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、篩上に残留した洗剤粒子の乾燥重量を求める。そして、次式によって洗剤粒子群の溶解率 (%) を算出する。なお、重量の測定は精密天秤を用いて行うこととする。

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T/S)\} \times 100$$

S : 洗剤粒子群の投入重量 (g)

T : 篩上に残留した洗剤粒子の乾燥重量 (g)

洗剤粒子群の嵩密度は500 g/L以上であり、好ましくは500~1000 g/L、より好ましくは600~1000 g/L、特に好ましくは650~850 g/Lである。嵩密度の測定方法はベース顆粒群と同様である。

洗剤粒子群の平均粒径は、好ましくは150~500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは180~350  $\mu\text{m}$ である。平均粒径の測定方法はベース顆粒群と同様である。

洗剤粒子群の流動性は、流動時間として10秒以下が好ましく、8秒以下がより好ましい。流動時間は、JIS K 3362により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100 mLの粉末が流出するのに要する時間とする。

洗剤粒子群の耐ケーキング性は、好ましくは篩通過率が90%以上、より好ましくは95%以上である。ケーキング性の試験法は次の通りである。

濾紙 (ADVANTEC社製 No. 2) で長さ10.2 cm×幅6.2 cm×高さ4 cmの天部のない箱を作り、四隅をステーブラーでとめる。試料50 gを入れた該箱の上にアクリル樹脂板 (15 g) と鉛板 (250 g) をのせる。これを温度35℃、湿度40%雰囲気下2週間放置した後のケーキング状態について下記の通過率を求めることによって行う。

<通過率> 試験後の試料を篩 (JIS Z 8801規定の目開き4760  $\mu\text{m}$ ) 上に静かにあけ、通過した粉末重量を計り、試験後の試料に対する通過率 (%) を求める。

洗剤粒子群のシミ出し性は、下記の試験法による評価が、好ましくは2ランク以上、より好ましくは1ランクである。かかるランクであれば、搬送系での機器への非イオン界面活性剤含有粉末の付着防止、容器にシミ出し防止の工夫が不要となり好ましい。

シミ出し性の試験法：耐ケーキング試験を行った濾紙の容器の底部 (粉体と非接触面) でのシミ出し状態を目視評価する。評価は、底部の濡れ面積で判定し、

下記の1～5ランクとする。

ランク1：濡れていない。ランク2：1／4程度の面が濡れている。ランク3：1／2程度の面が濡れている。ランク4：3／4程度の面が濡れている。ランク5：全面が濡れている。

洗剤粒子群の収率は、平均粒径を測定した際に1000 $\mu$ mの篩目を通じた試料の重量分率から求められる。かかる収率は90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

#### 実施例1

下記の製法に従い洗剤粒子群を得た。

レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130L、ジャケット付）に表2記載のベース顆粒群100重量部（20kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸の回転数：60rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を開始した。なお、チョッパー（解砕翼付き）は回転させず、ジャケットに80℃の温水を10L／分で流した。そこに、80℃の液状界面活性剤組成物50重量部（10kg）を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部（3kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120rpm、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、28kgの洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。

表 2

		実 施 例										比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3
組 成 ( 重 量 部 )	界面活性剤組成物 1	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	30
	界面活性剤組成物 2	50	50	30	70	55	—	30	50	30	30	50	50	—
	ベース	100	100	100	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100
	顆粒群	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—
	炭酸ナトリウム *1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	炭酸ナトリウム *2)	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	粉体原料	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
	結晶性シリケート *3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	結晶性7β-リグニル酸塩 *4)	—	50	—	—	50	50	—	—	—	—	—	—	—
	無定型7β-リグニル酸塩 *5)	15	—	10	30	—	—	15	15	8	8	15	15	—
物 性 等	平均粒径 [μm]	245	260	235	290	250	230	275	255	230	235	415	380	ND
	粒子成長度	1.09	1.16	1.04	1.29	1.11	1.02	1.07	1.13	1.02	1.04	1.84	1.69	ND
	収率 [%]	98.6	98.5	99.4	96.8	98.2	98.9	98.8	99.0	99.6	99.5	84.3	78.5	ND
	嵩密度 [g/L]	710	770	640	690	780	780	880	760	630	640	780	720	ND
	流動性 [s]	6.4	6.5	6.6	5.9	6.1	6.0	6.2	6.4	6.5	6.4	5.8	11.5	ND
	溶解率 [%]	98	98	98	96	97	99	92	99	99	99	65	72	—

\* 1) : デンス灰 (セントラル 硝子 (株) 製)、平均粒径 290 μm、嵩密度 980 g/L、粒子強度 2300 kg/cm<sup>2</sup>

\* 2) : ライト灰 (セントラル 硝子 (株) 製)、平均粒径 100 μm

\* 3) : Na-SKS-6 (δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (クラフト社製) を平均粒径 8 μm に粉碎したもの

\* 4) : ゼオライト 4A 型、平均粒径 3.5 μm

\* 5) : 特開平 9-132794 号公報記載の調製例 2 を平均粒径 8 μm に粉碎したもの

ND : 測定不能



## 実施例 2 ～ 7

表 2 記載の組成にて実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の物性を表 2 に示す。なお、実施例 5 において、粉体原料はベース顆粒群と同時に投入した。

## 実施例 8

特開平 10-296064 号公報記載の横形混合装置（容量 130 L、ジャケット・補助解砕翼・ガス噴出パイプ付）に表 2 記載のベース顆粒群 100 重量部（20 kg）を投入し、主軸（補助攪拌翼付き、主軸の回転数：60 rpm、攪拌翼のフルード数：1）の回転を開始した。なお、チョッパー（解砕翼付き）は回転させず、ジャケットに 80℃の温水を 10 L/分で流し、ガス噴出パイプから 80℃の温風を 0.3 m<sup>3</sup>/分で流した。そこに 80℃の液状界面活性剤組成物 50 重量部（10 kg）を 3 分間で投入し、その後 5 分間混合を行った。続いて、温風の供給を停止した後、この混合装置内に微粉体 15 重量部（3 kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120 rpm、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600 rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を 1 分間行った後、28 kg の洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表 2 に示す。

## 実施例 9

ナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製、実効容量 30 L、ジャケット付）に表 2 記載のベース顆粒群 100 重量部（14 kg）を投入し、スクリュー（自転回転数：100 rpm、フルード数：0.83、公転回転数：4 rpm）の回転を開始した。なお、ジャケットに 80℃の温水を 10 L/分で流した。そこに 80℃の液状界面活性剤組成物 30 重量部（4.2 kg）を 3 分間で投入し、その後 5 分間混合を行い混合物を得た。続いて、上記混合物全量と微粉体 8 重

量部（1. 1 k g）をレディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130 L、ジャケット付）に投入し、主軸（主軸の回転数：120 r p m、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600 r p m、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った。その後主軸（主軸の回転数：60 r p m、攪拌翼のフルード数：1）を回転させ、チョッパーは回転させずに3分間混合を行った後、17 k gの洗剤粒子群を得た。なお、ジャケットに40℃の温水を10 L／分で流した。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。このときの洗剤粒子群の温度は48℃であった。

#### 実施例10

リボンミキサー（不二パウダル（株）製、全容量90 L、ジャケット付）に表2記載のベース顆粒群100重量部（25 k g）を投入し、（回転数：67 r p m、フルード数：0. 85）の回転を開始した。なお、ジャケットに80℃の温水を10 L／分で流した。そこに80℃の液状界面活性剤組成物30重量部（7. 5 k g）を3分間で投入し、その後5分間混合を行った。次に、微粉体の一部の5重量部（1. 25 k g）をリボンミキサーに投入し、2分間混合を行い混合物を得た。続いて、上記混合物全量と微粉体3重量部（0. 75 k g）をレディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130 L、ジャケット付）に投入し、主軸（主軸の回転数：120 r p m、攪拌翼のフルード数：4）及びチョッパー（チョッパーの回転数：3600 r p m、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、33 k gの洗剤粒子群を得た。なお、ジャケットに40℃の温水を10 L／分で流した。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。

微粉体混合前の混合物の形態に関して、ルーペによる観察から判断した結果、実施例3、9、10の混合物の形態はペンデュラー域であり、実施例1～2、5～8の混合物の形態はファニキュラーII域、実施例4はキャピラリー域であった。実施例4と5の洗剤粒子群は実施例3の洗剤粒子群よりも洗浄力に優れていた。

。また、実施例 1～6、8～10 の洗剤粒子群は高速溶解性を有していた。また、実施例 1～5、7～10 の洗剤粒子群は実施例 6 の洗剤粒子群よりも界面活性剤組成物のシミ出し防止性に優れていた。

粒子成長度のデータから、実施例 1～10 において得られた洗剤粒子群はいずれも単核性洗剤粒子群であることが分かった。

また、得られた洗剤粒子群から有機溶媒を用いて可溶物を抽出・除去して観察した結果、いずれの実施例においてもベース顆粒は実質的に崩壊しておらず、かつ界面活性剤組成物を含有するベース顆粒の形態は実質的に維持されていた。

なお、界面活性剤組成物、噴霧乾燥粒子は次のものを用いた。

界面活性剤組成物 1：ポリオキシエチレンアルキルエーテル（花王（株）製、商品名：エマルゲン 108 KM（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、融点：18℃））

界面活性剤組成物 2：ポリオキシエチレンアルキルエーテル／ポリエチレングリコール／LAS-Na／水＝42／8／42／8（重量比）の組成物（流動点は 45℃）；ポリオキシエチレンアルキルエーテル（エマルゲン 108 KM）；ポリエチレングリコール（花王（株）製、商品名：K-PEG 6000（平均分子量：8500、融点：60℃））；LAS-Na：ドデシルベンゼンスルホン酸（花王（株）製、商品名：ネオペレックス FS）

噴霧乾燥粒子：嵩密度 620 g/L、平均粒径 225  $\mu\text{m}$ 、粒子強度 320 kg/cm<sup>2</sup>、組成：ゼオライト／ポリアクリル酸ナトリウム／炭酸ナトリウム／硫酸ナトリウム／水＝50／10／20／15／5（重量比）

ここで用いた噴霧乾燥粒子は次のようにして調製した。

水 480 kg を攪拌翼を有した 1 m<sup>3</sup> の混合槽に加え、水温が 55℃ に達した後に、40 重量％のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 150 kg を添加した。15 分間攪拌した後に、炭酸ナトリウム 120 kg、硫酸ナトリウム 90 kg を添加した。更に 15 分間攪拌した後に、ゼオライト 300 kg を添加し、30 分間

攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は58℃であった。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力25 kg/cm<sup>2</sup>で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が225℃で供給され、塔頂より105℃で排出された。

#### 比較例 1

下記の製法に従い洗剤粒子群を得た。

レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130 L、ジャケット付）にベース顆粒100重量部（20 kg）を投入し、主軸（攪拌翼付き、主軸の回転数：120 rpm、攪拌翼のフルード数：4）とチョッパー（解砕翼付き、チョッパーの回転数：3600 rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を開始した。なお、ジャケットに80℃の温水を10 L/分で流した。そこに、80℃の液状界面活性剤組成物50重量部（10 kg）を2分間で投入し、その後5分間混合を行った。この混合物の形態はファニキュラーI域であった。

続いて、このレディゲミキサー内に微粉体15重量部（3 kg）を投入し、主軸（主軸の回転数：120 rpm、攪拌翼のフルード数：4）とチョッパー（チョッパーの回転数：3600 rpm、解砕翼のフルード数：1300）の回転を1分間行った後、28 kgの洗剤粒子群を得た。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表2に示す。

粒子成長度のデータから、得られた洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群ではなかった。また、収率も劣っていた。また、この洗剤粒子群を同一組成の実施例1と比較すると、溶解性は劣っていた。

#### 比較例 2

下記の製法に従い洗剤粒子群を得た。

レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量130 L、ジャケット付）にベ-

ス顆粒群 100 重量部 (20 kg) を投入し、主軸 (攪拌翼付き、主軸の回転数 : 60 rpm、攪拌翼のフルード数 : 1) の回転を開始した。なお、チョッパー (解砕翼付き) は回転させず、ジャケットに 80℃ の温水を 10 L / 分で流した。そこに、上記 80℃ の液状界面活性剤組成物 50 重量部 (10 kg) を 2 分間で投入し、その後 5 分間混合を行った。この混合物の形態はファニキュラー II 域であった。

続いて、このレディゲミキサー内に微粉体 15 重量部 (3 kg) を投入し、主軸 (主軸の回転数 : 60 rpm、攪拌翼のフルード数 : 1) の回転を 1 分間行った後、28 kg の洗剤粒子群を得た。この工程においても、チョッパーは回転させなかった。得られた洗剤粒子群の組成、物性を表 2 に示す。

粒子成長度のデータから、得られた洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群ではなかった。また、収率も劣っていた。また、この洗剤粒子群の流動性、溶解性も劣っていた。

### 比較例 3

表 2 記載の組成にて実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子群を得た。但し微粉体の混合工程は実施しなかった。得られた洗剤粒子群は粉末状態を呈しておらず (ペンデュラー域)、各物性値を測定することができなかった。

得られた洗剤粒子群は嵩密度が低く、流動性も測定できない程の感触の悪い物性であった。

以下で用いたベース顆粒を次のようにして調製した。

水 480 kg を攪拌翼を有した 1 m<sup>3</sup> の混合槽に加え、水温が 55℃ に達した後に、硫酸ナトリウム 120 kg、炭酸ナトリウム 150 kg を添加した。15 分間攪拌した後に、40 重量% のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 120 kg を添加した。更に 15 分間攪拌した後に、ゼオライト 252 kg を添加し、30 分

間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は58℃であった。このスラリーを噴霧乾燥に付して、得られた噴霧乾燥粒子をベース顆粒とした。このベース顆粒は、平均粒径245 μm、嵩密度610 g/L、担持能50 mL/100 g、粒子強度350 kg/cm<sup>2</sup>、組成（重量比）：ゼオライト／ポリアクリル酸Na／炭酸Na／硫酸Na／水＝42／8／25／20／5であった。

#### 実施例 11

以下の製法に従い洗剤粒子群を得た。

レディデミキサー（松坂技研（株）製、容量130 L、ジャケット付）に表3記載の80℃のベース顆粒100重量部（20 kg）を投入し、主軸（回転数：60 rpm）の回転を開始した。なお、チョッパーは回転させず、ジャケットに80℃の温水を10 L/分で流した。そこに、80℃の界面活性剤組成物45重量部（9 kg）を2分間で投入し、その後5分間攪拌を行った。界面活性剤投入直後の混合物の温度は73℃、5分間攪拌後の混合物の温度は74℃であった。

続いて、ジャケットへの温水の供給を続けながら、このミキサー内に微粉体15重量部（3 kg）を投入し、主軸（回転数：120 rpm）及びチョッパー（回転数：3600 rpm）の回転を1分間行った後、30 kgの洗剤粒子群を排出した。得られた洗剤粒子群の物性を表3に示す。

表 3

			実施例		比較例
			11	12	4
組成 (重量部)	界面活性剤組成物	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	40	20	40
		ポリエチレングリコール	5	2	5
		ドデシルベンゼンスルホン酸Na	—	20	—
		水	—	3	—
	ベース顆粒（噴霧乾燥粒子）		100	100	100
	微粉体（ゼライト4A 型、平均粒径3.5 $\mu\text{m}$ ）		15	15	15
物性	界面活性剤組成物流動点（ $^{\circ}\text{C}$ ）		52.5	47.5	52.5
	工程（I）混合物最高温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）		74	72	45
	工程（I）混合物最低温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）		73	68	40
	工程（II）混合物最高温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）		72	70	44
	工程（II）混合物最低温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）		68	65	41
	平均粒径（ $\mu\text{m}$ ）		252	277	409
	粒子成長度		1.03	1.13	1.67
	高密度（ $\text{g/L}$ ）		780	790	820
	シミ出し性（2週間保存）		2~3	2	2
	耐ケーキング性（2週間保存）		2~3	2	2
	溶解率（%）		97	95	85
	収率（%）		99	97	88

ここで、ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、花王（株）製、商品名：エマルゲン 108 KM、（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、融点：18℃）を、ポリエチレングリコールとしては、花王（株）製、商品名：K-PEG 6000（平均分子量：8500、融点：60℃）を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとしては花王（株）製、商品名：ネオペレックス FS を用いた。

#### 実施例 12

表 3 記載の組成にて実施例 11 と同様の方法で洗剤粒子群を得た。界面活性剤投入直後の混合物の温度は 72℃、5 分間攪拌後の混合物の温度は 68℃であった。得られた洗剤粒子群の物性を表 3 に示す。実施例 12 の洗剤粒子群は実施例 11 の洗剤粒子群よりも耐ケーキング性、シミ出し性に優れていた。

実施例 11、12 において得られた最終洗剤粒子群はいずれも粒子成長度が低いことから単核性洗剤粒子群であった。また、工程（I）の終了後に得られた混合物及び最終の洗剤粒子群から、有機溶媒を用いて可溶物を抽出・除去した後の粒子を観察した結果、実施例 11、12 いずれにおいても、混合物におけるベース顆粒及び洗剤粒子群におけるベース顆粒は実質的に崩壊していなかった。

#### 比較例 4

ベース顆粒の温度とジャケットの温水の温度を除いては実施例 11 と同様の方法にて洗剤粒子群を得た。即ち、投入時のベース顆粒の温度を 25℃、ジャケットに流す水の温度を 25℃とした。界面活性剤投入直後の混合物の温度は 45℃、5 分間攪拌後の混合物の温度は 40℃であった。

続いて、このレディゲミキサー内に微粉体 15 重量部（3 kg）を投入し、主軸（回転数：120 rpm）及びチョッパー（回転数：3600 rpm）の回転を 1 分間行った後、27 kg の洗剤粒子群を排出した。得られた洗剤粒子群の物



性を表 3 に示す。粒子成長度が大きいことから、得られた洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群ではなかった。また、その溶解性も劣っていた。有機溶媒を用いて、工程 (I) の終了後に得られた混合物及び最終の洗剤粒子群から可溶物を抽出・除去した後の粒子を観察した結果、混合物については 50 % 程度に、最終の洗剤粒子群については 40 % 程度にベース顆粒の平均粒径が低下していた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、製造工程を簡潔化でき、界面活性剤組成物の配合量の変動に対する洗剤粒子群の物性の変動を抑えることができ、さらには洗剤粒子群の流動性が良好で、且つ界面活性剤組成物の多量配合が可能な洗剤粒子群の製法を提供することができる。さらに、本発明の製法により、界面活性剤の配合量を多くでき、製造工程が簡潔であり、溶解性に優れ、且つ、該非イオン界面活性剤のシミ出し抑制並びに耐ケーキング性に優れる洗剤粒子群を得ることができる。

#### 均等物

当業者であれば、単なる日常的な実験手法によって、本明細書に記載された発明の具体的態様に対する多くの均等物を認識し、あるいは確認することができるであろう。そのような均等物は、下記請求の範囲に記載されるような本発明の範囲に含まれるものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 工程(I) : 平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が $400 \text{ g/L}$ 以上、及び粒子強度が $50 \text{ kg/cm}^2$ 以上の界面活性剤担持用ベース顆粒〔(a)成分〕と、(a)成分100重量部に対して $15 \sim 100$ 重量部の界面活性剤組成物〔(b)成分〕とを、(a)成分を実質的に崩壊せしめない混合条件にて混合し、混合物を得る工程、及び

工程(II) : 工程(I)で得られる混合物と、該混合物100重量部に対して $5 \sim 100$ 重量部の微粉体とを、(b)成分を含有する(a)成分の形態を実質的に維持しつつ混合して洗剤粒子群を得る工程、を含む、粒子成長度が1.5以下で、嵩密度が $500 \text{ g/L}$ 以上である洗剤粒子群の製法。

2. 工程(I)において、混合羽根の形状がパドル型の攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が $0.5 \sim 8$ 、該混合機に更に解砕翼が具備されている場合は該解砕翼を実質的に回転させない混合条件にて混合操作を行う請求項1記載の製法。

3. 工程(I)において、混合羽根の形状がスクリー型の攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が $0.1 \sim 4$ の混合条件にて混合操作を行う請求項1記載の製法。

4. 工程(I)において、混合羽根の形状がリボン型の攪拌翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が $0.05 \sim 4$ の混合条件にて混合操作を行う請求項1記載の製法。

5. 工程（II）において、攪拌翼及び解砕翼を具備する混合機を用いて、該攪拌翼のフルード数が2以上、該解砕翼のフルード数が200以上の混合条件にて混合操作を行う請求項1～4いずれか記載の製法。

6. 工程（I）で得られる混合物の形態が、ファニキュラーII域、キャピラリー域又はスラリー域のいずれかである請求項1～5いずれか記載の製法。

7. （b）成分が、非イオン界面活性剤及びその界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物である（ただし、非イオン界面活性剤100重量部に対して該固定化剤は1～100重量部である。）請求項1～6いずれか記載の製法。

8. 工程（I）において、混合開始時から混合終了時までの間の（a）成分と（b）成分との混合物の最高温度が（b）成分の流動点以上になる条件下で混合する請求項1～7いずれか記載の製法。

9. （a）成分の界面活性剤担持能が20 mL / 100 g以上である請求項1～8いずれか記載の製法。

10. （b）成分が、非イオン界面活性剤100重量部に対して20～200重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン界面活性剤をさらに含有する請求項1～9いずれか記載の製法。

11. 工程（I）において、（a）成分及び（b）成分それぞれの温度を（b）成分の流動点以上にした後、混合を開始する請求項1～10いずれか記載の製法。

12. 工程(I)において、混合開始時から混合終了時までの間の(a)成分と(b)成分との混合物の温度を(b)成分の流動点以上に維持して混合する請求項1～11いずれか記載の製法。

13. 得られる洗剤粒子群を5℃の水に投入し、以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩(目開き74μm)に供した場合、次式で算出される該洗剤粒子群の溶解率が90%以上である請求項1～12いずれか記載の製法:

攪拌条件: 1Lの硬水(71.2mgCaCO<sub>3</sub>/L、Ca/Mgのモル比7/3)に洗剤粒子群1gを投入し、1Lビーカー(内径105mm)内で攪拌子(長さ35mm、直径8mm)にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率(\%)} = \{1 - (T/S)\} \times 100$$

[S: 洗剤粒子群の投入重量(g); T: 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量(乾燥条件: 105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター(25℃)内で30分間保持する。)(g)]。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05697

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D17/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-34999, A (Kao Corporation), 06 February, 1996 (06.02.96) (Family: none)	1-13
A	EP, 513824, A2 (KAO CORP), 19 November, 1992 (19.11.92) & AU, 9216334, B & JP, 5-209200, A & US, 5468516, A	1-13
A	JP, 9-59699, A (Kao Corporation), 04 March, 1997 (04.03.97) (Family: none)	1-13
E,A	JP, 11-310790, A (LION CORPORATION), 09 November, 1999 (09.11.99) (Family: none)	1-13
E,A	JP, 11-302699, A (LION CORPORATION), 02 November, 1999 (02.11.99) (Family: none)	1-13
E,A	JP, 11-293293, A (LION CORPORATION), 26 October, 1999 (26.10.99) (Family: none)	1-13
E,A	JP, 11-293290, A (LION CORPORATION), 26 October, 1999 (26.10.99) (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 January, 2000 (11.01.00)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2000 (25.01.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05697

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP, 11-172279, A (LION CORPORATION), 29 June, 1999 (29.06.99) (Family: none)	1-13
P,A	JP, 11-43700, A (LION CORPORATION), 16 February, 1999 (16.02.99) (Family: none)	1-13
A	JP, 10-176200, A (Kao Corporation), 30 June, 1998 (30.06.98) (Family: none)	1-13
A	JP, 10-158699, A (Kao Corporation), 16 June, 1998 (16.06.98) (Family: none)	1-13
A	JP, 10-152700, A (Kao Corporation), 09 June, 1998 (09.06.98) (Family: none)	1-13
A	JP, 10-88199, A (Kao Corporation), 07 April, 1998 (07.04.98) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-302390, A (LION CORPORATION), 25 November, 1997 (25.11.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-279200, A (LION CORPORATION), 28 October, 1997 (28.10.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-279193, A (LION CORPORATION), 28 October, 1997 (28.10.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-151392, A (Lion Corporation), 10 June, 1997 (10.06.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-87697, A (Lion Corporation), 31 March, 1997 (31.03.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-87694, A (Lion Corporation), 31 March, 1997 (31.03.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 9-87691, A (Lion Corporation), 31 March, 1997 (31.03.97) (Family: none)	1-13
A	JP, 8-302398, A (Lion Corporation), 19 November, 1996 (19.11.96) (Family: none)	1-13
A	JP, 8-302391, A (Lion Corporation), 19 November, 1996 (19.11.96) (Family: none)	1-13
A	JP, 8-170095, A (Kao Corporation), 02 July, 1996 (02.07.96) (Family: none)	1-13
A	JP, 8-3599, A (Lion Corporation), 09 January, 1996 (09.01.96) (Family: none)	1-13
A	JP, 7-289259, A (Kao Corporation), 07 November, 1995 (07.11.95) (Family: none)	1-13
A	JP, 5-125400, A (Kao Corporation), 21 May, 1993 (21.05.93) (Family: none)	1-13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05697

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-232300, A (Kao Corporation), 14 September, 1990 (14.09.90) (Family: none)	1-13
A	EP, 388705, A1 (Kao Corporation), 26 September, 1990 (26.09.90) & JP, 2-232299, A & US, 5018671, A	1-13
A	EP, 327963, A1 (Henkel Kgaa), 16 August, 1989 (16.08.89) & DE, 3803966, A1 & JP, 1-247498, A	1-13

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05697

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>1</sup> C11D17/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>1</sup> C11D17/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-34999, A (花王株式会社) 6.2月.1996 (06.02.96) (ファミリーなし)	1-13
A	EP, 513824, A2 (KAO CORP) 19.11月.1992 (19.11.92) & AU, 9216334, B & JP, 5-209200, A & US, 5468516, A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.01.00

国際調査報告の発送日

25.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保元浩

4V 8828

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-59699, A (花王株式会社) 4. 3月. 1997 (04. 03. 97) (ファミリーなし)	1-13
E, A	JP, 11-310790, A (ライオン株式会社) 9. 11月. 1999 (09. 11. 99) (ファミリーなし)	1-13
E, A	JP, 11-302699, A (ライオン株式会社) 2. 11月. 1999 (02. 11. 99) (ファミリーなし)	1-13
E, A	JP, 11-293293, A (ライオン株式会社) 26. 10月. 1999 (26. 10. 99) (ファミリーなし)	1-13
E, A	JP, 11-293290, A (ライオン株式会社) 26. 10月. 1999 (26. 10. 99) (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP, 11-172279, A (ライオン株式会社) 29. 6月. 1999 (29. 06. 99) (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP, 11-43700, A (ライオン株式会社) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 10-176200, A (花王株式会社) 30. 6月. 1998 (30. 06. 98) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 10-158699, A (花王株式会社) 16. 6月. 1998 (16. 06. 98) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 10-152700, A (花王株式会社) 9. 6月. 1998 (09. 06. 98) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 10-88199, A (花王株式会社) 7. 4月. 1998 (07. 04. 98) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-302390, A (ライオン株式会社) 25. 11月. 1997 (25. 11. 97) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-279200, A (ライオン株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-279193, A (ライオン株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) (ファミリーなし)	1-13

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-151392, A (ライオン株式会社) 10. 6月. 1997 (10. 06. 97) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-87697, A (ライオン株式会社) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-87694, A (ライオン株式会社) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-87691, A (ライオン株式会社) 31. 3月. 1997 (31. 03. 97) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 8-302398, A (ライオン株式会社) 19. 11月. 1996 (19. 11. 96) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 8-302391, A (ライオン株式会社) 19. 11月. 1996 (19. 11. 96) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 8-170095, A (花王株式会社) 2. 7月. 1996 (02. 07. 96) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 8-3599, A (ライオン株式会社) 9. 1月. 1996 (09. 01. 96) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 7-289259, A (花王株式会社) 7. 11月. 1995 (07. 11. 95) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-125400, A (花王株式会社) 21. 5月. 1993 (21. 05. 93) (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 2-232300, A (花王株式会社) 14. 9月. 1990 (14. 09. 90) (ファミリーなし)	1-13
A	EP, 388705, A1 (KAO CORP) 26. 9月. 1990 (26. 09. 90) & JP, 2-232299, A & US, 5018671, A	1-13
A	EP, 327963, A1 (HENKEL KGAA) 16. 8月. 1989 (16. 08. 89) & DE, 3803966, A1 & JP, 1-247498, A	1-13